



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 44 11 228 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 22 C 19/05

②① Aktenzeichen: P 44 11 228.9
②② Anmeldetag: 31. 3. 94
④③ Offenlegungstag: 5. 10. 95

DE 44 11 228 A 1

⑦① Anmelder:
Krupp VDM GmbH, 58791 Werdohl, DE

⑦④ Vertreter:
Cohausz & Florack, 40472 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Brill, Ulrich, Dr.-Ing., 58239 Schwerte, DE; Dahlmann,
Peter, Dr.-Ing., 45259 Essen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 10 24 719
GB 14 24 232

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hochwarmfeste Nickelbasislegierung und Verwendung derselben

⑤⑦ Hochwarmfeste, oxidationsbeständige massiv aufgestickte, warm- und kaltverformbare Nickelbasislegierung, bestehend aus (in Masse-%)

0,001 bis	0,15 t	Kohlenstoff
0,10 bis	3,0 t	Silizium
max.	0,5 t	Mangan
max.	0,015 t	Phosphor
max.	0,005 t	Schwefel
25 bis	35 t	Chrom
max.	5,0 t	Eisen
max.	0,3 t	Aluminium
0,25 bis	1,2 t	Stickstoff
0,001 bis	0,01 t	Bor
0,01 bis	0,5 t	Yttrium, Cer, Lanthan, Zirkonium, Hafnium und Tantal einzeln oder in Kombination

Rest Nickel und übliche, erschmelzungsbedingte Beimengungen, wobei der Nickelanteil mindestens 64,0% beträgt und Verwendung als Werkstoff für Gegenstände, die bei Temperaturen im Bereich von 750 bis 1200°C gegen Oxidation und Aufkohlung beständig sein müssen, wie für Gasturbinen, Ofeneinbauteilen und für Heizleiter.

DE 44 11 228 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 040/274

8/28

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hochwarmfeste Nickelbasislegierungen. Für Gegenstände, die im Temperaturbereich von 750—1200°C beständig sein müssen gegen Aufkohlung und Oxidation, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung, wird vorwiegend die Nickellegierung mit der Werkstoff-Nr. 2.4658 eingesetzt. Diese Legierung mit dem Kurzzeichen NiCr7030 besteht gemäß Stahlschlüssel 1992 aus (Angaben in Masse-%) max. 0,10 Kohlenstoff, 0,50 bis 2,00 Silizium, max. 1,0 Mangan, max. 0,020 Phosphor, max. 0,015 Schwefel, 29,0 bis 32,0 Chrom, min. 60,0 Nickel, max. 0,3 Aluminium, max. 5,0 Eisen und max. 0,50 Kupfer. Durch DE-PS 41 30 139 ist eine vielen Anwendungsfällen voll gerecht werdende und relativ preiswerte hitzebeständige Nickelbasislegierung mit 0,05 bis 0,15% C, 2,5 bis 3% Si, 0,2 bis 0,5% Mn, 25 bis 30% Cr, 0,05 bis 0,15% Al und geringen Gehalten an P und S bekannt, die neben 20 bis 27% Fe und 0,05 bis 0,2% N auch 0,05 bis 0,15% Seltene Erden und 0,001 bis 0,005% Ca enthält, bekannt. Diese bekannte Legierung zeichnet sich zwar bei Betriebstemperaturen von 500 bis 1000°C durch Beständigkeit gegen Aufkohlung, Sulfidierung und Oxidation, sowie durch Warmverformbarkeit aus, die Warm- und Zeitstandfestigkeiten sind jedoch für einen Temperaturbereich von 750 bis 1200°C relativ niedrig. Hierdurch kann in der Praxis, wie z. B. im Ofen- und Anlagenbau die Lebensdauer ungünstig beeinflusst werden.

Der hohe Eisengehalt der vorstehend genannten Nickelbasislegierung führt zur Beachtung von hitzebeständigen Eisenbasislegierungen mit hohen Nickelgehalten, wie dem durch US-PS 5 077 006 bekannten, molybdänlegierten Eisenbasiswerkstoff mit 12 bis 32% Cr und 8 bis 62% Ni, sowie Zulegerungen von W, Cb, Ti, Zr und Seltene Erden und wahlweise auch mit 0,05% B versetzt.

Weiterhin ist durch die EP-OS 0 391 381 eine kohlenstoffreiche hitzebeständige Eisenbasislegierung mit 23 bis 30% Cr und 40 bis 55% Ni, das teilweise durch Co ersetzbar ist, bekannt, die bis zu 0,2% N, und jeweils weniger als 1% Nb, Ti, Zr enthält und kleine Mengen von Al, Ca, B und Y zusätzlich aufweisen kann. Durch das Zusammenwirken von Titan und Stickstoff ist dabei wohl zu Lasten der Warm- und Kaltumformbarkeit eine hohe Kriechfestigkeit erreicht worden.

Die allgemeine Forderung nach Beständigkeit bei hohen Betriebstemperaturen läßt sich regelmäßig besser mit Nickelbasislegierungen erfüllen, so daß die Gattung der Erfindung hierauf abgestellt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Nickelbasislegierung zu schaffen, die unter oxydierenden und aufkohlenden Bedingungen, insbesondere unter zyklischer Beanspruchung im Temperaturbereich von 750 bis 1200°C mit ausreichender Warm- und Zeitstandfestigkeit ohne Einschränkung einsetzbar ist und die vor allem durch Warm- und Kaltumformbarkeit den Formgebungsbedürfnissen bei der Herstellung von Halbzeug, wie bei der Herstellung von Apparaten und Vorrichtungen Rechnung trägt. Eine weitere Aufgabe ist es, Anwendungen für die Legierung darzustellen.

Diese Aufgabe löst eine hochwarmfeste, oxidationsbeständige massivaufgestickte, warm- und kaltverformbare Nickelbasislegierung, bestehend aus (in Masse%)

35	0,001 bis 0,15%	Kohlenstoff
	0,10 bis 3,0%	Silizium
	max. 0,5%	Mangan
	max. 0,015%	Phosphor
40	max. 0,005%	Schwefel
	25 bis 35%	Chrom
	max. 5,0%	Eisen
	max. 0,3%	Aluminium
45	0,25 bis 1,2%	Stickstoff
	0,001 bis 0,01%	Bor
	0,01 bis 0,5%	Yttrium, Cer, Lanthan, Zirkonium, Hafnium und Tantal einzeln oder in Kombination

50 Rest Nickel und übliche, erschmelzungsbedingte Beimengungen, wobei der Nickelanteil mindestens 64,0% beträgt.

Bevorzugt werden dabei Stickstoffgehalte von 0,35 bis 0,8% und/oder Legierungen mit 28 bis 33% Chrom und mit unter 2% Fe relativ geringen Eisengehalten.

55 Die erfindungsgemäße Nickelbasislegierung eignet sich hervorragend als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen im Bereich von 750 bis 1200°C, auch bei zyklischer Beanspruchung, gegen Oxidation und Aufkohlung beständig sein müssen. Sie ist daher als Werkstoff für Gasturbinen und dabei auch für die Luftfahrtindustrie vorgesehen, ist Werkstoff für die Herstellung von Ofeneinbauteilen, wie Stützgerüsten für Brennöfen, Transport schienen und Transportbänder und Wärmebehandlungsanlagen und auch als Werkstoff für Heizleiter geeignet.

60 Auch eine Verwendung der erfindungsgemäßen Nickelbasislegierung als Werkstoff für heißgehende Gußteile, die dann natürlich unter Druck zu vergießen sind, kommt in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Nickelbasislegierungen mit 0,25—1,20 Gew.-% Stickstoff können durch Zugabe von Stickstoffträgern wie z. B. Chromnitrid und/oder Siliziumnitrid im flüssigen Zustand oder unter Stickstoffgasatmosphäre mit Hilfe der Druckmetallurgie hergestellt werden.

65 Für die Herstellung hochstickstoffhaltiger Stähle, d. h. von Stählen mit Stickstoffgehalten oberhalb der Löslichkeitsgrenze bei 1600°C und 1 bar Stickstoffdruck, ist das Verfahren der Druckelektroschlackeumschmelzung (DESU) bekannt und besonders geeignet (sh. Patentschrift DE 29 24 415 C2). Bei diesem Verfahren wird die

aufzustickende Legierung während des gesamten Umschmelzprozesses, vom flüssigen Zustand bis zur vollkommenen Erstarrung, hohen Drücken ausgesetzt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dieses Verfahren auch zur Herstellung der erfindungsgemäßen massivaufgestickten Nickelbasislegierung einzusetzen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung sind darüber hinaus alle metallurgischen Verfahren, bei denen unter Druck geschmolzen und abgegossen wird, geeignet. 5

Bei Einsatz geeigneter Gießverfahren können aus der erfindungsgemäßen Nickelbasislegierung Gußkomponenten oder -bauteile gefertigt werden.

Die erfindungsgemäße Nickelbasislegierung wird nachfolgend beschrieben und anhand von Beispielen weiter erläutert. Die beanspruchten Legierungsbereiche erklären sich im einzelnen folgendermaßen: 10

Kohlenstoff (C)

Kohlenstoff führt über Mischkristallverfestigung und die Ausscheidung von Karbiden zu einer Erhöhung der Warm- und Zeitstandfestigkeit des Werkstoffes. Die untere Grenze der Analysenspanne ist vorgegeben durch die nachlassende Wirkung des Kohlenstoffs auf die Verbesserung der Warm- bzw. Zeitstandfestigkeit, während die Obergrenze von 0,15 Gew.-% durch die in zunehmendem Maße eingeschränkte Kaltumformbarkeit gegeben ist. 15

Silizium (Si)

Silizium dient im vorliegenden Werkstoff nicht nur als Desoxidationselement, sondern kann zusätzlich als Stickstoffträger bei der massiven Aufstickung der Legierung und als Zusatz zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit dienen. Insbesondere die zyklische Oxidationsbeständigkeit ist durch Siliziumgehalte bis zu 3 Gew.-% deutlich zu verbessern. Höhere Gehalte verschlechtern wiederum das Warmumformungsverhalten, während Gehalte kleiner als 0,10 Gew.-% sich als wirkungslos erwiesen haben. 20 25

Chrom (Cr)

Durch den Zusatz von Chrom wird die Oxidationsbeständigkeit der Legierung entscheidend verbessert. Zugleich erhöht Chrom die Löslichkeit von Nickel für Stickstoff. In Verbindung mit ausreichend hohen Stickstoffgehalten kommt es zur Ausscheidung von Chromnitriden, die die Zeitstandfestigkeit der Legierung nachhaltig erhöhen. 30

Chromgehalte über 35 Gew.-% führen zu beeinträchtigter Warmumformbarkeit, während Gehalte unter 25 Gew.-% keine ausreichend große Menge an ausgeschiedenen Chromnitriden bewirkt, so daß sich Gehalte zwischen 25 und 35 Gew.-% als optimal erwiesen haben. 35

Stickstoff (N)

Der Zusatz von Stickstoff zur Legierung bewirkt sowohl einen Anstieg der Warmfestigkeit durch Mischkristallverfestigung als auch der Zeitstandfestigkeit durch die Ausscheidung von Chromnitriden. 40

Wenn der Stickstoffgehalt allerdings unter 0,25 Gew.-% liegt, ist kein nennenswerter Einfluß auf die Festigkeitssteigerung der Legierung zu erwarten. Gehalte über 1,20 Gew.-% Stickstoff sind metallurgisch möglich, erfordern aber einen erhöhten Aufwand zur genauen Einstellung, so daß sich im Rahmen der Arbeiten zu dieser Erfindung Stickstoffgehalte zwischen 0,25 und 1,20 Gew.-% als anstrengenswert erwiesen. 45

Bor (B)

Durch den Zusatz von bis zu 0,010 Gew.-% Bor zu der Legierung wird die Zeitstandfestigkeit erhöht. Höhere Gehalte führen zu eingeschränkter Warmumformbarkeit durch die Bildung von niedrigschmelzenden Phasen auf den Korngrenzen. Gehalte unter 0,001 Gew.-% haben sich als unwirksam erwiesen. 50

Nickel (Ni)

Durch den Zusatz von Nickel wird nicht nur die Oxidationsbeständigkeit der Legierung, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom durch die Nickel-Chrom-Spinellbildung, günstig beeinflusst, sondern ebenfalls die Aufkohlungsbeständigkeit. Nickelgehalte von min. 64 Gew.-% sind jedoch nicht aus diesem Grund zwingend vorgeschrieben, sondern weil erst ab diesen Nickelgehalten eine ausreichende Menge an für die Zeitstandfestigkeit unerläßlichen Chromnitriden ausgeschieden werden. 55

Yttrium (Y), Cer (Ce), Lanthan (La), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf) und Tantal (Ta)

Alle diese Elemente sind wirksam in der Verbesserung der Warmumformbarkeit der Legierung. 60

Aus diesem Grund muß, wenn die Legierung extremen Warmumformoperationen unterworfen wird, zumindest eines der o.g. Legierungselemente anwesend sein. Auf der anderen Seite haben sich Gehalte von über 0,50 Gew.-% eines oder mehrerer dieser Legierungselemente als eher schädlich für die Warmumformbarkeit herausgestellt. 65

Desweiteren zeigte sich, daß Yttrium, Cer, Lanthan, Zirkonium, Hafnium und Tantal einzeln oder in Kombina-

tion zu einer deutlichen Verbesserung der zyklischen Oxidationsbeständigkeit der Legierung führen.

Im folgenden werden die erfindungsgemäßen Nickelbasislegierungen 1 bis 7 im Vergleich zu bekannten Standardlegierungen 8 bis 11 näher erläutert.

Die Ist-Analysen der Legierungen 1 bis 11 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

- 5 **Fig. 1** zeigt die Zeitstandfestigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 im Vergleich zu den Standardlegierungen 8 bis 11 bei einer für den späteren Einsatz typischen Dauertemperatur von 1000°C. Dargestellt ist hier die Belastung in Form der an der Probe anliegenden Spannung in N/mm² auf der Ordinate gegenüber der logarithmierten Beanspruchungszeit in Stunden auf der Abszisse.

- 10 Die beiden Streubänder für die Legierungen 1 bis 7 und 8 bis 11 beinhalten die Bruchpunkte der einzelnen Legierungen. Die deutlich bessere Zeitstandfestigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 gegenüber den Standardlegierungen 8 bis 11 ist an der Verschiebung der Streubandkurve für die Legierungen 1 bis 7 zu höheren Spannungen zu erkennen. Es wird ersichtlich, daß mit den erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 ca. 2,5 mal höhere Zeitstandfestigkeiten im Vergleich zu den Standardlegierungen 8 bis 11 erreicht werden.

Fig. 2 beschreibt die Warmfestigkeit der Legierungen 1 bis 7 im Vergleich zu den Legierungen 8 bis 11.

- 15 Die Zugfestigkeit ist hierbei in N/mm² auf der Ordinate gegen die Prüftemperatur in °C auf der Abszisse aufgetragen.

Die erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 weisen in der Streubandauftragung über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200°C die deutlich höheren Warmfestigkeiten im Vergleich zu den Standardlegierungen 8 bis 11 auf.

- 20 Die Ergebnisse der Oxidationsuntersuchungen zeigen, daß durch das Zulegieren von Stickstoff keinerlei Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit gegenüber der stickstofffreien Standardlegierung auftritt. Vielmehr liegen erfindungsgemäße und Standardlegierungen für 750°C, 1000°C und 1200°C im Streuband der Meßwertschwankungen.

- 25 **Fig. 3** beschreibt hierzu die zyklische Oxidationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Legierungen 1 bis 7 im Vergleich zu den Standardlegierungen 8 bis 11 für die Prüftemperaturen 750°C, 1000°C und 1200°C. Dargestellt ist die auf die Untersuchungszeit und Oberfläche der Probe normierte Massenänderung in g/m²h. Die Prüfung erfolgte an Luft, mit einer Zyklendauer von 24 Stunden bei einer Haltezeit auf Prüftemperatur von 16 Stunden mit 2 Stunden Aufheizzeit und 6 Stunden Abkühlzeit.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Ist-Analysen der Legierungen 1 - 11 (Angaben in Gew.-%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	SE	Y	Fe	N	B	Ta	Hf	Zr	Ce	La	Ca	Mb
Leg. 1	0,016	2,27	0,31	0,005	0,003	29,4	66,8	0,14	-	0,23	0,33	0,37	0,001	-	-	-	-	-	-	-
Leg. 2	0,017	1,96	0,31	0,003	0,002	29,6	66,8	0,10	-	-	0,65	0,39	0,002	0,18	-	-	-	-	-	-
Leg. 3	0,027	1,74	0,30	0,004	0,002	29,7	66,6	0,10	-	-	1,12	0,31	0,001	-	0,133	-	-	-	-	-
Leg. 4	0,025	1,36	0,30	0,005	0,002	31,8	64,2	0,12	-	-	1,67	0,39	0,002	-	-	0,176	-	-	-	-
Leg. 5	0,029	0,84	0,30	0,002	0,002	32,1	65,9	0,08	-	-	0,08	0,47	0,002	-	-	-	0,177	-	-	-
Leg. 6	0,015	0,83	0,30	0,002	0,002	31,9	66,1	0,09	-	-	0,12	0,44	0,001	-	-	-	-	0,178	-	-
Leg. 7	0,073	0,76	0,28	0,002	0,002	33,5	64,3	0,05	-	0,11	0,07	0,86	0,002	-	0,07	-	-	-	-	-
Leg. 8	0,038	1,19	0,29	0,005	0,004	29,6	68,2	0,20	0,011	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Leg. 9	0,086	2,76	0,29	0,011	0,003	27,0	46,3	0,12	0,058	-	23,3	0,08	-	-	-	-	-	-	0,003	(DE 4130139C1 11.9.91)
Leg. 10	0,08	0,35	0,69	0,021	0,002	27,2	41,2	0,12	-	-	Rest	0,25	-	-	-	-	-	-	-	2,3 (US 4421571 20.12.83)
Leg. 11	0,47	0,49	0,63	-	-	24,9	20,0	-	0,15	-	rest	0,26	-	-	-	2,10	-	-	-	(US 5077006 31.12.91)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Patentansprüche

1. Hochwarmfeste, oxidationsbeständige massiv aufgestickte, warm- und kaltverformbare Nickelbasislegierung, bestehend aus (in Masse %)

5

0,001 bis 0,15%	Kohlenstoff
0,10 bis 3,0%	Silizium
max. 0,5%	Mangan
max. 0,015%	Phosphor
max. 0,005%	Schwefel
25 bis. 35%	Chrom
max. 5,0%	Eisen
max. 0,3%	Aluminium
0,25 bis 1,2%	Stickstoff
0,001 bis 0,01%	Bor
0,01 bis 0,5%	Yttrium, Cer, Lanthan, Zirkonium, Hafnium und Tantal einzeln oder in Kombination

10

15

20

Rest Nickel und übliche, erschmelzungsbedingte Beimengungen, wobei der Nickelanteil mindestens 64,0% beträgt.

2. Nickelbasislegierung nach Anspruch 1 mit 0,35 bis 0,8% Stickstoff.

3. Nickelbasislegierung nach Anspruch 1 mit

25

28 bis 33% Chrom

max 2,0% Eisen.

4. Verwendung einer Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die bei Temperaturen im Bereich von 750 bis 1200° C, auch bei zyklischer Beanspruchung, gegen Oxidation und Aufkohlung beständig sein müssen.

30

5. Verwendung einer Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Werkstoff für stationäre und fliegende Gasturbinen.

6. Verwendung einer Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Werkstoff für die Herstellung von Ofeneinbauteilen, wie Stützgerüsten für Brennöfen, Transportschienen und Transportbänder und Wärmebehandlungsanlagen.

35

7. Verwendung einer Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Werkstoff für Heizleiter.

8. Verwendung einer Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Werkstoff für Gußteile, die unter Druck vergossen worden sind.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

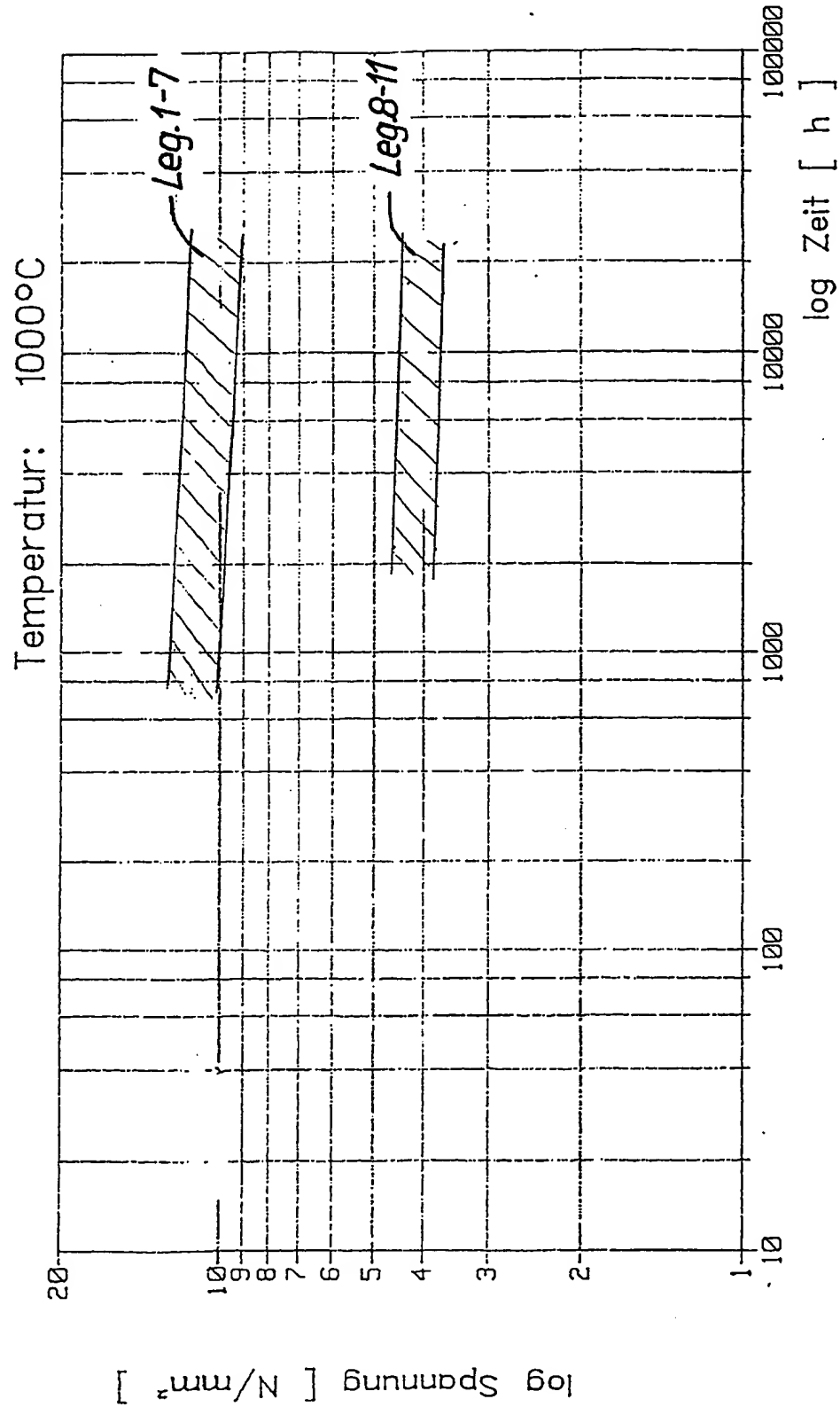


FIG.2

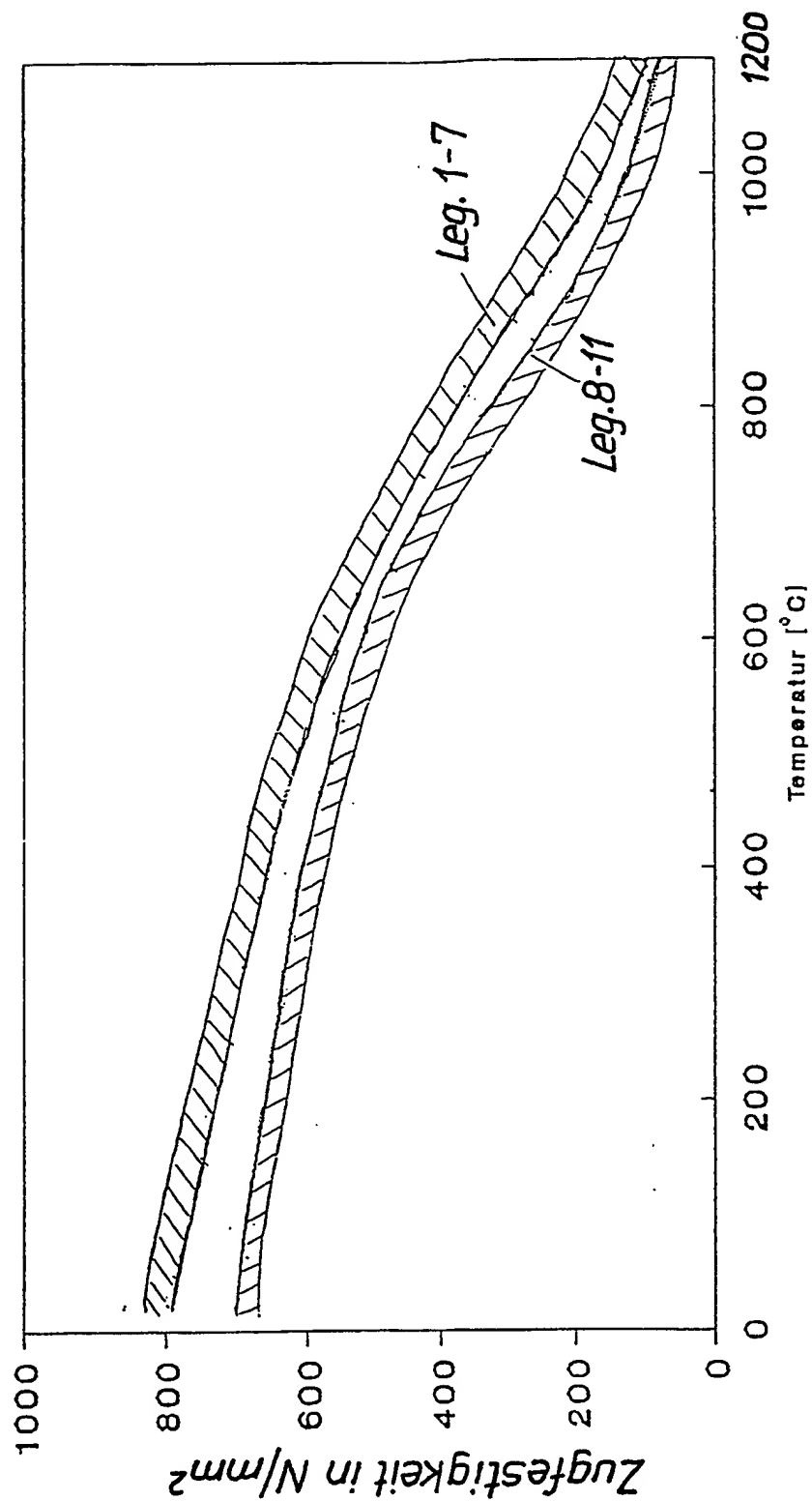


FIG. 3

